

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002417

International filing date: 17 February 2005 (17.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-042019  
Filing date: 18 February 2004 (18.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 May 2005 (20.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2004年 2月18日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2004-042019

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2004-042019

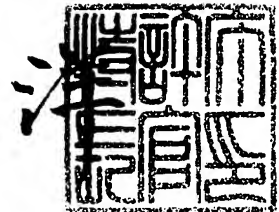
出 願 人  
Applicant(s):

株式会社荏原製作所

2005年 4月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



【書類名】	特許願
【整理番号】	040293
【提出日】	平成16年 2月18日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	C25B
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内
【氏名】	松村 知
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社荏原製作所内
【氏名】	大下 孝裕
【特許出願人】	
【識別番号】	000000239
【氏名又は名称】	株式会社荏原製作所
【代理人】	
【識別番号】	100089705
【住所又は居所】	東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所
【弁理士】	
【氏名又は名称】	社本 一夫
【電話番号】	03-3270-6641
【選任した代理人】	
【識別番号】	100075236
【弁理士】	
【氏名又は名称】	栗田 忠彦
【選任した代理人】	
【識別番号】	100092015
【弁理士】	
【氏名又は名称】	桜井 周矩
【選任した代理人】	
【識別番号】	100092886
【弁理士】	
【氏名又は名称】	村上 清
【選任した代理人】	
【識別番号】	100102727
【弁理士】	
【氏名又は名称】	細川 伸哉
【選任した代理人】	
【識別番号】	100112634
【弁理士】	
【氏名又は名称】	松山 美奈子
【選任した代理人】	
【識別番号】	100114904
【弁理士】	
【氏名又は名称】	小磯 貴子
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	051806
【納付金額】	21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201070

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

固体酸化物電解質膜を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって水素を製造する方法において、電解槽に供給する還元性ガス及び水蒸気の温度を200～500℃とすることを特徴とする水素の製造方法。

【請求項 2】

該供給する還元性ガス及び水蒸気を、反応後の高温ガス及び高温水素と熱交換させることによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする請求項1に記載の水素の製造方法。

【請求項 3】

該供給する還元性ガス及び水蒸気を、他の各種プロセス廃熱と熱交換することによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする請求項1に記載の水素の製造方法。

【請求項 4】

該供給する還元性ガスに高温ガスを加えることによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする請求項1に記載の水素の製造方法。

【請求項 5】

該供給する還元性ガス又は還元性ガスと高温ガスの混合ガス並びに該水蒸気を、反応後の高温ガス並びに反応後の高温水素と熱交換させることによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする請求項1又は4に記載の水素の製造方法。

【請求項 6】

該供給する還元性ガス又は還元性ガスと高温ガスの混合ガスを他の各種プロセス廃熱と熱交換することによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする請求項1又は4に記載の水素の製造方法。

【請求項 7】

電解電圧を必要エネルギーの20～40%の範囲で運転することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の水素の製造方法。

【請求項 8】

該供給する還元性ガスの塩酸及び／又は硫黄化合物の濃度を10ppm以下とすることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の水素の製造方法。

【請求項 9】

該供給する還元性ガスは有機物の熱分解で生成した還元性ガスであり、スクラバーなどで洗浄・除塵したものであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の水素の製造方法。

【請求項 10】

該供給する還元性ガスは製鉄プラントのコークス炉や高炉で生成する副生ガスであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の水素の製造方法。

【請求項 11】

該供給する還元性ガスは石油プラントの副生ガスであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の水素の製造方法。

【請求項 12】

熱分解原料の有機物を廃木材・生ごみなどのバイオマス及び石油残渣とすることを特徴とする請求項9に記載の水素の製造方法。

【請求項 13】

固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られている電解槽、還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路を具備し、更に、電解槽に供給される還元性ガス及び水蒸気を200～500℃に昇温する手段を具備することを特徴とする水素の製造装置。

【請求項 14】

還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路と、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管

路のそれぞれに流量制御弁を設けて運転条件を最適制御することを特徴とする請求項 1 3 に記載の水素の製造装置。

【請求項 1 5】

電解槽の陽極側および陰極側のガス出口ラインに温度計を設け、温度が一定になるように、該流量制御弁を制御することを特徴とする請求項 1 4 に記載の水素の製造装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】水素の製造方法及び装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、高温の水蒸気を電気分解することによって高純度の水素を製造する方法と装置とに関するものである。

【背景技術】

【0002】

水素と一酸化炭素を主成分とする還元性ガスは、一酸化炭素を水蒸気改質で水素化した後に水素を分離精製して化学工業用や燃料電池用燃料などに有効に利用できる。しかし、最近実用化に近い技術として期待されている高分子電解質燃料電池では白金を触媒として使用しているために燃料の水素中に含まれる一酸化炭素をほぼゼロにする必要があり、高純度水素を得るためのガス改質・精製が煩雑であり操作性や経済性が問題となる。また、熱分解ガスで発電した電力を利用する電解法では比較的簡単な構成で高純度の水素が得られるが、電力消費が極めて大きい。これらの水素製造法に対して、水蒸気を800℃程度の高温で電解することによって、熱エネルギーを水の分解に利用することで電解電圧を下げて電解電力の低減を図る高温水蒸気電解法がある。しかしながら、この方法でもなお水の分解エネルギーの60%以上を電力で補う必要がある。この高温水蒸気電解法の改善策として、米国特許6,051,125では、電解槽の陽極に天然ガスを供給して陽極側への酸素移動に要する電解電圧を低下せしめる方法が提案されているが、この方法は高価な天然ガスを消費する欠点があるのみならず天然ガスと酸素の反応で析出する炭素による電極の汚染を防止する対策が必要になるなどで、実用上問題がある。

【0003】

かかる課題を解決するための手段として、本発明者らは、先に、(1)廃木材・生ごみなどのバイオマスの熱分解ガスが水素と一酸化炭素を主成分とする還元性ガスであること、(2)高温水蒸気電解槽の陽極側に(1)の還元性ガスを供給して陽極側で酸素イオンと反応させることにより電解電圧を大幅に下げ得ること、(3)水素と一酸化炭素を主成分とする(1)の還元性ガスの酸化反応では炭素の析出がなく電極を汚染する恐れがないこと、などの諸事実に着目して、上記還元性ガスを高温水蒸気電解槽の陽極側に供給して、電解電圧を下げた水素の製造装置を提案し、特許出願した(特願2002-249754号)。当該特許出願で提案した発明は、固体酸化物電解質を隔膜として使用し、該隔膜を電解槽内に配置して電解槽を陽極側と陰極側とに仕切った高温水蒸気電解槽を用いて水蒸気の電気分解によって水素を製造するにあたって、電解槽の陰極側に高温の水蒸気を供給すると共に電解槽の陽極側に還元性ガスを供給することにより、電解槽の陽極側において酸素イオンと還元性ガスとが反応することにより、酸素イオンの濃度勾配が生じて、これにより陽極側への酸素移動に要する電圧を低下せしめるというものである。かかる装置においては、700～800℃の高温で水蒸気を分解すると共に、陽極側での酸素の濃度勾配を生じさせることで、極めて効率よい高純度水素の製造を可能にしている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記の高温水蒸気電解装置において、電解槽内部での熱バランスを考察し、供給する還元性ガス及び水蒸気の最適温度を見出すことを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記で説明したような高温水蒸気電解槽において、水素ガスと一酸化炭素の混合ガスを還元性ガスとして電解槽の陽極側に供給して、700℃～800℃の高温で水蒸気電解を行うときには、熱力学上の計算では電力を必要としない。しかし、実際の電解装置では陽極過電圧、陰極過電圧、抵抗損が存在するために現状では0.5V以上の過電圧を加えないと実用的な動作にならない。この過電圧は、熱として電解セルを高温に維持するための

エネルギー源となるが、陽極から排出される高温ガス、及び陰極で生成する水素が持ち出す熱を全て賄い、かつ水から水蒸気を発生させて電解セル温度まで昇温するエネルギーと比べると小さい。

#### 【０００６】

実際の装置を設計するとき、熱交換機の設計を容易にし無理なく装置を組み立てるためには、補助的な熱源を利用できることが望ましい。水蒸気電解槽内での熱収支計算を行ってみると、水蒸気または水蒸気を発生させた上、還元性ガスと水蒸気をともに２００～５００℃程度まで昇温できる熱源があれば、０．５Ｖ以上の過電圧により発生する熱でエネルギー収支が合わせられる。

#### 【０００７】

すなわち、本発明は、固体酸化物電解質膜を隔膜として用いて電解槽を陽極側と陰極側に仕切った高温水蒸気電解装置の陰極側に水蒸気を供給し、陽極側に還元性ガスを供給して高温で水蒸気電気分解を行うことによって、陽極側で酸素イオンを該還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせ、電解電圧を低減させる水素の製造方法において、供給する還元性ガス及び水蒸気の温度を２００～５００℃とすることを特徴とする水素の製造方法である。

#### 【０００８】

なお、本発明でいう「還元性ガス」とは、下記に説明する水蒸気電解槽において固体酸化物電解質膜を通して電解槽の陽極側に通過してくる酸素と反応して、陽極側での酸素濃度を低下させることのできるガスを意味し、メタンガスや、後述する有機物の熱分解ガス、コークス炉や高炉や石油プラントなどの副生ガスなどが含まれる。

#### 【０００９】

図１に、本発明にかかる固体酸化物電解質膜を用いた高温水蒸気電解による水素の製造装置の基本原理を示す。

#### 【００１０】

高温水蒸気電解槽１３は、固体酸化物電解質の隔膜１４によって陽極側１５と陰極側１６に仕切られている。高温水蒸気１９を電解槽の陰極側１６に、還元性ガス１０を電解槽の陽極側１５に供給して、電力１７をＡＣ－ＤＣ変換器１８で直流に変換して電解槽に通電すると、陰極側１６に供給された高温水蒸気１９は電解作用で水素と酸素に分解される。生成した水素２０が、高純度水素として回収される。一方、生成した酸素２１は、固体酸化物電解質の隔膜１４を選択的に通過して、過電圧の駆動力によって陽極側１５に移動する。陽極側１５では、酸素２１が還元性ガス１０と反応して消費され、酸素イオンの濃度勾配が形成されるので、水の電解に必要な電圧が下がり、電力消費量は大幅に低減される。

#### 【００１１】

なお、陽極側に供給される還元性ガスに水分（水蒸気）を導入することによって、電極への炭素の析出を抑えて装置の高寿命化を図ることができる。

本発明者らは、このような高温水蒸気電解槽内での熱収支バランスを検討した。

#### 【００１２】

例えば、電解槽の陽極側にメタンガスを供給する場合は、電解槽の陽極側及び陰極側での反応及び反応熱は次式の通りである。

#### 【式１】

#### 【００１３】

陽極： $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  :  $\Delta H = -803 \text{ kJ}$

陰極： $4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{O}_2$  :  $\Delta H = +968 \text{ kJ}$

したがって、反応の熱収支はトータルでは１６５ｋＪの吸熱となり、原理的に外部からの熱供給が必要となる。

#### 【００１４】

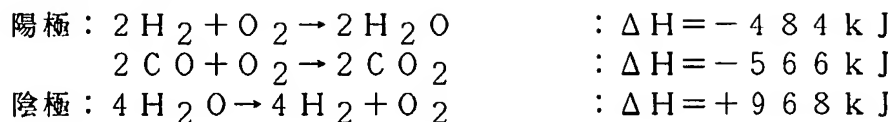
また、水素と一酸化炭素を主成分とするガスを供給する場合には、電解槽の陽極側及び



陰極側での反応は次式の通りである。

【式 2】

【0015】



したがって、反応はトータルでは僅かに発熱反応 ( $\Delta H = -81 \text{ kJ}$ ) となり、原理的には外部からの熱供給が必要ないことになる。

【0016】

陽極に還元性ガスを供給する固体酸化物電解質膜による高温水蒸気電解法では、熱力学的に解析したとき、電気エネルギーは殆ど必要ないこととなるが、実際には陽極過電圧、陰極過電圧、電解質の電気抵抗で消費される電圧が必要である。この過電圧は、0.5 V 以下にすることが省電力のために必要である。

【0017】

0.5 V の過電圧は熱となるが、その熱量は、4 モルの水を電解する場合には 260 kJ 程度である。したがって、電解槽の陽極側にメタンを供給する場合には、この過電圧による発熱が、吸熱反応のエネルギーとして利用される。しかしながら、反応の吸熱は上記で計算したように 165 kJ であるので、トータルで  $260 - 165 = 95 \text{ kJ}$  のエネルギーが残り、これが供給ガスを加熱する余力として利用される。

【0018】

次に、この 95 kJ のエネルギーで、供給ガスをどの程度加熱できるかについて考察する。電解槽の陽極側にメタンを供給する場合、メタンの熱容量が約  $50 \text{ J} / \text{deg} \cdot \text{mol}$  なので、例えばメタンを  $400^\circ\text{C}$  温度上昇させる場合に必要なエネルギーは  $2.0 \text{ kJ} / \text{mol}$  程度である。一方、陰極側に供給される水蒸気は、メタンの 4 倍モル使用されるので、水蒸気の熱容量約  $37 \text{ J} / \text{mol}$  から、これを  $400^\circ\text{C}$  温度上昇させるのに必要なエネルギーは 60 kJ 程度となる。この合計は約 80 kJ なので、上述の 95 kJ の余剰エネルギーで、メタン及び水蒸気を加熱して  $400^\circ\text{C}$  温度上昇させることができることになる。すなわち、例えば、 $400^\circ\text{C}$  の還元性ガス及び水蒸気を本発明にかかる高温水蒸気電解槽に供給すれば、過電圧による余力のエネルギーで約  $800^\circ\text{C}$  まで昇温できることになる。

【0019】

したがって、高温水蒸気電解槽の陽極側に供給する還元性ガス及び陰極側に供給する高温水蒸気の温度を  $300 \sim 500^\circ\text{C}$  とすれば、0.5 V の過電圧をかけることによって、過電圧による発熱によって電解槽内での温度を  $700 \sim 900^\circ\text{C}$  とすることができ、効率的に高温水蒸気電解によって高純度の水素を製造することができる。

【0020】

また、より高い過電圧をかける場合には、電解槽内での温度上昇をより高くすることができるので、電解槽へ供給する還元性ガス及び水蒸気の温度をより低くすることができる。よって、実用性を考慮すると、本発明によれば、高温水蒸気電解槽の陽極側へ供給する還元性ガスの温度及び陰極側に供給する高温水蒸気の温度は、一般に  $200 \sim 500^\circ\text{C}$  であり、 $300 \sim 500^\circ\text{C}$  がより好ましく、 $350 \sim 450^\circ\text{C}$  が更に好ましい。

【0021】

電解槽の陽極側に、還元性ガスとして一酸化炭素と水素の混合ガスを供給する場合の熱バランスについても上記と同様の熱収支の考察を行うことができ、メタンの場合よりも更に熱収支が良いため、例えば高温水蒸気電解槽の陽極側に供給する還元性ガス及び陰極側に供給する高温水蒸気の温度を  $200 \sim 500^\circ\text{C}$  とすれば、0.5 V の過電圧をかけることによって、過電圧による発熱によって電解槽内での温度を  $700 \sim 1000^\circ\text{C}$  とすることができ、効率的に高温水蒸気電解によって高純度の水素を製造することができる。

【0022】

なお、高温水蒸気電解槽の陽極側或いは陰極側に供給するガスの温度を測定装置で測定し、制御装置を介して、その測定温度に応じて供給する過電圧の値を変えることによって、電解槽内の温度を所望の温度に制御することができる。即ち、供給するガスの温度が比較的高ければ、過電圧の値を例えば0.5Vから低下させて電解槽内の温度を700℃～1000℃の範囲内に維持し、一方、供給するガスの温度が比較的低い場合には、過電圧の値を例えば0.5Vから上昇させて電解槽内の温度を700℃～1000℃の範囲内の維持することができる。

#### 【0023】

なお、高温水蒸気電解槽の陽極側に供給する還元性ガスとして、有機物の熱分解により発生させた還元性ガスを使用する場合は、原理的にはトータルで発熱反応になるものの、不純物として二酸化炭素や窒素を含むことから、必ずしもメタンより有利とは言えない。

#### 【0024】

なお、上記の値は熱ロスなどを考慮していない計算上の熱収支なので、実際にはもう少し加熱する必要がある。しかし、メタンに関しては加熱に要する熱量がたいした大きさではないことから、一旦常温にして脱硫等の前処理を行ってもあまり不利にはならない。むしろ100℃以下として脱硫することが好ましい。

#### 【0025】

本発明を利用した水素の製造システムの一具体例を図1を参照して説明する。

図1において、熱分解炉1は水蒸気6を流動化ガスとする熱分解流動層2と、空気7を流動化ガスとする燃焼流動層3、および熱媒体移動層4で構成されている。廃木材・生ごみなどのバイオマスを含む有機物原料とする原料5は熱分解流動層2に供給されて熱媒体（砂）の熱で熱分解され、ここで水素と一酸化炭素を主成分とする還元性の熱分解ガス8及びチャー類に分解される。生成したチャー類は熱媒体と共に熱媒体移動層4を通して熱分解流動層2に還流する。燃焼流動層3から排出される燃焼排ガス12の廃熱は別途利用することができる。また熱分解流動層2の流動化ガスとして、水蒸気6に代えて熱分解ガス8の一部を循環して使用してもよい。生成した熱分解ガス8はガスの流量調整弁9を介してガスの管路10と管路11に配分制御され、管路10のガスは高温水蒸気電解槽13の陽極側15に供給され、管路11のガスはガス貯槽（図示せず）にプールされてガスエンジン発電などに利用される。

#### 【0026】

高温水蒸気電解槽13は、固体酸化物電解質の隔膜14によって陽極側15と陰極側16に仕切られている。高温水蒸気19を電解槽の陰極側16に、還元性ガス10を電解槽の陽極側15に供給して、電力17をAC-DC変換器18で直流に変換して電解槽に通電すると、陰極側16に供給された高温水蒸気19は電解作用で水素と酸素に分解される。

#### 【0027】

生成した水素20が、高純度水素として回収される。一方、生成した酸素21は、固体酸化物電解質の隔膜14を選択的に通過して、過電圧の駆動力によって陽極側15に移動する。陽極側15では、酸素21が還元性ガス8と反応して消費され、酸素イオンの濃度勾配が形成されるので、酸素が陽極側に移動するのに必要な電圧が下がり、電力消費量は大幅に低減される。

#### 【0028】

陽極側15で生成する高温排ガス22は、熱交換器23を経て低温排ガス24として系外に排出される。熱交換器23では、水25が供給され、水蒸気6が生成する。生成した水蒸気6は、上記に説明した熱分解流動層2の流動化ガスとして利用することができる。また、高温の水蒸気19は、流量調整弁26を介して管路27と管路28とに配分制御され、管路27の高温水蒸気19は、高温水蒸気電解槽の陰極側16に供給される。また、管路28の高温水蒸気は、発電などに利用することができる。

#### 【0029】

電解に要する電力17としては、低価格の夜間電力を用いたり、或いは、ガス管路11

経由の余剰熱分解ガスによるガスエンジン発電や、管路28経由の余剰高温水蒸気によるスチームタービン発電などの自家発電電力を用いることができる。高温水蒸気電解槽13に供給される熱分解ガス8及び高温水蒸気19の量は、それぞれ流量調整弁9、26によって、電解槽13の運転温度（約800℃）の維持及び入力電力量と発生水素量に見合った最適条件での運転を維持するように、自動制御するとよい。

【0030】

本願の請求項1に記載の発明は、上記に説明したように、固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られた高温水蒸気電解槽において、陽極側に還元性ガスを陰極側に水蒸気を供給することで、陽極側で酸素イオンを還元性ガスと反応させて酸素イオンの濃度勾配を生じさせて電解電圧を低減させる水素製造方法において、供給する還元性ガス及び水蒸気の温度を200～500℃とすることを特徴とする方法に関する。

【0031】

また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の方法において、電解槽に供給する還元性ガスと水蒸気を、電解槽から排出される反応後の高温ガス及び高温水素と熱交換させることによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする方法である。この場合には、200℃の水蒸気が使えれば還元性ガスと水蒸気の温度がともに200～500℃まで昇温されるので、0.5V以上の過電圧で熱収支が合わせられる。

【0032】

また、請求項3に記載の発明は、請求項1に記載の方法において、電解槽に供給する還元性ガス及び水蒸気を他の各種プロセス廃熱と熱交換することによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする方法である。この場合には、電解槽のオフガス（排出ガス）を熱交換して利用する必要はない。

【0033】

また、請求項4に記載の発明は、請求項1に記載の方法において、電解槽に供給する還元性ガスに高温ガスを加えることによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする方法である。この場合には、電解槽に供給される還元性ガスの濃度は下がるが熱交換器を必要としないメリットが大きい。

【0034】

また、請求項5に記載の発明は、請求項1又は4に記載の方法において、電解槽に供給する還元性ガス又は還元性ガスと高温ガスとの混合ガス並びに水蒸気を、電解槽から排出される反応後の高温ガス及び高温水素と熱交換させることによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする方法である。この方法では還元性ガスをあまり希釈することなく、水素との熱交換により容易に目的の温度が得られる。

【0035】

また、請求項6に記載の発明は、請求項1又は4に記載の方法において、供給する還元性ガス又は還元性ガスと高温ガスとの混合ガスを他の各種プロセス廃熱と熱交換することによって温度を200～500℃に昇温することを特徴とする方法である。200～500℃の廃熱が利用できる場合は、それを利用した還元性ガスと水蒸気の加熱により、電解槽のオフガスとの熱交換よりも容易に目的の昇温が可能となる。

【0036】

また、請求項7に記載の発明は、請求項1～6のいずれかに記載の方法において、過電圧を0.5V程度に押さえる還元性ガスを利用した水蒸気電解法を使用することにより、電解電圧を必要エネルギーの20～40%の範囲で運転することを特徴とする方法である。

【0037】

また、請求項8に記載の発明は、請求項1～7のいずれかに記載の方法において、供給する還元性ガスの塩酸及び／又は硫黄化合物の濃度を10ppm以下とすることを特徴とする方法である。有機物の熱分解により発生させた還元性ガスやメタン発酵により得られる還元性ガスは、通常かなりの硫黄分や塩酸等の腐食性ガスを含んでいるので、水蒸気電解用の電極に取っては非常に有害であり、これら有害成分の除去することが極めて好まし

い。還元性ガスは水蒸気と異なり常温のガスでも潜熱が無いため常温からの昇温が容易である。

【0038】

また、請求項9に記載の発明は、請求項1～8のいずれかに記載の方法において、供給する還元性ガスが有機物の熱分解で生成した還元性ガスであり、スクラバーなどで洗浄・除塵したものであることを特徴とする方法である。この場合には、湿式の除塵により還元性ガス中に水分が混入するが、この水分は一酸化炭素との改質反応に使われる。

【0039】

また、請求項10に記載の発明は、請求項1～8のいずれかに記載の方法において、供給する還元性ガスが製鉄プラントのコークス炉や高炉で生成する副生ガスであることを特徴とする方法である。

【0040】

また、請求項11に記載の発明は、請求項1～8のいずれかに記載の方法において、供給する還元性ガスが石油プラントの副生ガスであることを特徴とする方法である。

また、請求項12に記載の発明は、請求項9に記載の方法において、熱分解原料の有機物を廃木材・生ごみなどのバイオマス及び石油残渣とすることを特徴とする方法である。

【0041】

また、請求項13に記載の発明は、上記記載の方法を実施するための装置に関し、すなわち、固体酸化物電解質の隔膜によって陽極側と陰極側に仕切られている電解槽、還元性ガスを電解槽の陽極側に供給する管路、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路を具備し、更に、電解槽に供給される還元性ガス及び水蒸気を200～500℃に昇温する手段を具備することを特徴とする水素の製造装置である。

【0042】

また、請求項14に記載の発明は、請求項13に記載の装置において、還元性ガスを電解槽の陽極側に供給するガスの管路と、水蒸気を電解槽の陰極側に供給する管路のそれぞれに流量制御弁を設けて運転条件を最適制御することを特徴とする装置である。

【0043】

また、請求項15に記載の発明は、請求項14に記載の装置において、電解槽の陽極側および陰極側のガス出口ラインに温度計を設け、温度が一定になるように、該流量制御弁を制御することを特徴とする装置である。

【産業上の利用可能性】

【0044】

本発明によれば、電力や都市ガスなどの高価なユーティリティの消費を抑え、且つ比較的簡単な構成と運転障害の少ない方法で、低価値のバイオマスなどから高分子電解質燃料電池の燃料として利用可能な高純度の水素を経済的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】本発明を利用した高温水蒸気電解による水素製造システムのフロー図である。

【符号の説明】

【0046】

- 1 熱分解炉
- 2 熱分解流動層
- 3 燃焼流動層
- 4 熱媒体移動層
- 5 原料
- 6 水蒸気
- 7 空気
- 8 熱分解ガス
- 9 ガスの流量調整弁

- 10、11 ガスの管路
- 12 燃焼排ガス
- 13 高温水蒸気電解槽
- 14 固体酸化物電解質の隔膜
- 15 陽極側
- 16 陰極側
- 17 電力
- 18 AC-DC 変換器
- 19 高温水蒸気
- 20 水素
- 21 酸素
- 22 高温排ガス
- 23 熱交換器
- 24 低温排ガス
- 25 純水
- 26 水蒸気の流量調整弁
- 27、28 水蒸気の管路

【書類名】図面  
【図1】

